PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2002-114757

(43)Date of publication of application: 16.04.2002

(51)Int.CI.

C07C315/04 B41M 5/30 C07C317/22 // C07B 61/00

(21)Application number: 2000-311500

(71)Applicant: NICCA CHEMICAL CO LTD

(22)Date of filing:

12.10.2000

(72)Inventor: KAMEOKA IKUO

TSUGE YOSHIKI **NISHIKAWA MAKOTO** TAKAHASHI TOSHIAKI

(54) METHOD FOR PRODUCING 3,3'-DIALLYL-4,4'-DIHYDROXYDIPHENYL SULFONE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing 3,3'-diallyl-4,4'-dihydroxydiphenyl sulfone useful as a developer for heat-sensitive recording materials in high yield in a slight production amount of a component causing halation.

SOLUTION: This method for producing 3,3'-diallyl-4,4'-dihydroxydi-phenyl sulfone is characterized by adding 0.5-20 equivalent amount of acid to an alkali contained in 4,4'-diallyloxy-diphenyl sulfone and subjecting the above compound to thermal rearrangement reaction in the method for producing 3,3'diallyl-4,4'- dihydroxydiphenyl sulfone by carrying out thermal rearrangement of 4,4'- diallyloxydiphenyl sulfone.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-114757

(P2002-114757A)

(43)公開日 平成14年4月16日(2002.4.16)

(51) Int. C1: 7 C07C315/04 B41M 5/30 C07C317/22 // C07B 61/00	識別記号	FI
		審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全10頁)
(21)出願番号	特願2000−311500(P2000−311500)	(71)出願人 000226161 日華化学株式会社
(22)出願日	平成12年10月12日(2000.10.12)	福井県福井市文京4丁目23番1号 (72)発明者 亀岡 郁雄 福井県福井市文京4丁目23番1号 日華化 学株式会社内
		(72)発明者 柘植 好揮 福井県福井市文京4丁目23番1号 日華化 学株式会社内
	*	(74)代理人 100075351 弁理士 内山 充
• .		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 3, 3'ージアリルー4, 4'ージヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】感熱記録材料の顕色剤として有用な3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを、地肌カブリ成分が少なく、高収率で得ることができる3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法を提供する。

【解決手段】 $4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンを加熱転位させて3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを製造する方法において、4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンに含有されるアルカリに対して<math>0.5\sim20$ 当量倍の酸を添加したのち加熱転位反応させることを特徴とする3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンを加熱転位させて3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを製造する方法において、4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンに含有されるアルカリに対して0.5~20当量倍の酸を添加したのち加熱転位反応させることを特徴とする3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。

【請求項2】4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホ 10 ンに対して、0.01~1重量%のアミン化合物及び/ 又は0.01~1重量%の酸化防止剤を添加する請求項 1記載の3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、3,3'-ジアリル ルスルホンを得ている。感熱記録材料の顕色剤として用ー4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法 いる3,3'-ジアリルー4,4'-ジヒドロキシジフェニ いる3,3'-ジアリルー4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの中に、加熱転位反応で生成する5-(3- アリルー4ーヒドロキシ)フェニルスルホニルー1ーオーキンジフェニルスルホンを、地肌カブリ成分が少な キサー2ーメチルインダン、3ーアリルー4ーヒドロキシジフェニルスルホン、3ーアリル・4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンなどの損する。 生成物が多く含まれると、地肌カブリが激しくなる。上

[0002]

【従来の技術】 3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキ シジフェニルスルホンは、感熱記録材料の顕色剤として 有用な物質であり、さまざまな製造方法が試みられてい る。例えば、特開昭60-169456号公報には、感 **熱記録における顕色剤として有用な新規なフェノール性 30** 化合物として、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホ ン又はそのアルカリ金属塩とアリルハライドを反応さ せ、次いで転位させる3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒ ドロキシジフェニルスルホンの製造方法が提案されてい る。また、特開昭61-89090号公報、特開昭62 -53957号公報には、地肌カブリの少ない3,3'-ジアリルー4,4'ージヒドロキシジフェニルスルホンの 製造方法として、3-アリル-4'-アリルオキシ-4 ーヒドロキシジフェニルスルホンを 4, 4' -ジアリルオ キシジフェニルスルホンの5~20重量%とし、3,3'40 -ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン の生成率を90重量%以下に抑制して加熱転位反応を終 了させる方法が提案されている。反応混合物をアルカリ 液で抽出し、酸析したのち、ジクロロアルカン系溶剤と 芳香族系溶剤とアルコール系又はグライコール系溶剤の 混合溶剤を用いて再結晶により精製し、3,3'ージアリ ルー4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを得てい る。さらに、特開平11-29549号公報には、高感 度で湿熱時の地肌カプリ成分が少なく、画像安定性に優 れた感熱記録材料の顕色化合物として、DSC(Te)

が149℃以上であり、Cu-Kα線による粉末X線回 折法において、少なくとも回折角(2θ)[$^{\circ}$] 7.2 及び22.0にピークをもつX線回折図により特徴づけ られる結晶型であり、3,3'ージアリルー4,4'ージヒ ドロキシジフェニルスルホンの含量が96重量%以上の 結晶を含有する感熱記録材料が提案されている。4,4' - ジアリルオキシジフェニルスルホンを高沸点の不活性 非水溶性有機溶剤中で加熱転位させ、3,3'-ジアリル - 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの生成量を 89~93重量%にして反応を終了し、アルカリ水溶液 で抽出したのち、塩酸にて部分中和し、活性炭を用いて 精製し、次いで酸水溶液中に導いて結晶を析出させる か、あるいは、アルカリ水溶液で抽出後、水及び非水溶 性有機溶媒を加え、さらに塩酸にて部分中和して、水層 と油層を分離し、水層に酸水溶液を添加することによ り、3,3'ージアリルー4,4'ージヒドロキシジフェニ ルスルホンを得ている。感熱記録材料の顕色剤として用 いる3,3'ージアリルー4,4'ージヒドロキシジフェニ ルスルホンの中に、加熱転位反応で生成する5-(3-キサー2-メチルインダン、3-アリルー4-ヒドロキ シー4'-アリルオキシジフェニルスルホン、3-アリ ルー4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンなどの副 生成物が多く含まれると、地肌カブリが激しくなる。上 記の製造方法では、転位反応時に副生する地肌カブリ成 分が多いために、その除去が不十分となって地肌カブリ が発生したり、あるいは、地肌カブリ成分の除去が十分 にできても、収率が低くなり、安価で工業的に製造する には難点がある。このために、純度が高く地肌カブリ成 分の少ない3,3'ージアリルー4,4'ージヒドロキシジ フェニルスルホンを、経済的に製造する方法が求められ ていた。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、感熱記録材料の顕色剤として有用な3,3'ージアリルー4,4'ージヒドロキシジフェニルスルホンを、地肌カブリ成分が少なく、高収率で得ることができる3,3'ージアリルー4,4'ージヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法を提供することを目的としてなされたものである。

0 [0004]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、原料である4、4'ージアリルオキシジフェニルスルホンに含有されるアルカリの総量と、地肌カブリ成分である5ー(3ーアリルー4ーヒドロキシ)フェニルスルホニルー1ーオキサー2ーメチルインダンの生成量との因果関係をつきとめ、原料の4、4'ージアリルオキシジフェニルスルホンに含有されるアルカリ総量を低減することにより、3、3'ージアリルー4、4'ージヒドロキシジフェニルスルホンを、地肌カブリ成分が少なく、高収率で得ることがホンを、地肌カブリ成分が少なく、高収率で得ることが

20

できることを見いだし、この知見に基づいて本発明を完一 成するに至った。すなわち、本発明は、(1) 4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンを加熱転位させて 3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルス ルホンを製造する方法において、4,4'ージアリルオキ シジフェニルスルホンに含有されるアルカリに対して 0.5~20当量倍の酸を添加したのち加熱転位反応さ せることを特徴とする3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒ ドロキシジフェニルスルホンの製造方法、及び、(2) 4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンに対して、 0.01~1重量%のアミン化合物及び/又は0.01~ 1 重量%の酸化防止剤を添加する第1項記載の3,3'-ジアリルー4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの 製造方法、を提供するものである。さらに、本発明の好 ましい態様として、(3)酸が、硫酸又はリン酸である 第1項記載の3,3'ージアリルー4,4'ージヒドロキシ ジフェニルスルホンの製造方法、及び、(4)酸化防止 剤が、フェノール系酸化防止剤である第2項記載の3, 3'-ジアリルー4,4'-ジヒドロキシジフェニルスル ホンの製造方法、を挙げることができる。

[0005]

【発明の実施の形態】本発明方法においては、4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンを加熱転位させて 3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルス ルホンを製造する方法において、原料とする 4, 4'‐ジ アリルオキシジフェニルスルホンに含有されるアルカリ に対して0.5~20当量倍の酸を添加したのち加熱転 位反応させる。4,4'-ジアリルオキシジフェニルスル ホンの加熱転位反応は、無溶媒、又は、高沸点を有する 脂肪族炭化水素溶剤、芳香族炭化水素溶剤などの不活性 30 非水溶性有機溶剤中で、190~220℃に加熱するこ とにより行うことができる。 4,4' -ジアリルオキシジ フェニルスルホン中に含有されるアルカリの量は、4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンをジメチルス ルホキシド、ジメチルホルムアミドなどの有機溶剤に溶 解し、酸を用いて滴定することにより測定することがで きる。原料とする4,4'-ジアリルオキシジフェニルス ルホンに含有されるアルカリは微量なので、 4, 4'ージ アリルオキシジフェニルスルホンを有機溶媒に溶解し、 所定量の水酸化ナトリウム水溶液などのアルカリを添加 40 したのち、塩酸などを用いて滴定し、プランクテストと 比較して、含有されるアルカリ総量を水酸化ナトリウム の量に換算することによって求めることが好ましい。

[0006] 4,4'ージアリルオキシジフェニルスルホ ンは、通常は4,4'ージヒドロキシジフェニルスルホン とアリルハライドを、有機溶媒中において、アルカリ金 属又はアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩などのアル カリの存在下に、脱ハロゲン化水素反応を行うことによ って製造される。したがって、4,4'-ジアリルオキシ ジフェニルスルホンに含有されるアルカリには、アルカ 50 成を抑制することができ、高純度の3,3'ージアリルー

リ金属又はアルカリ土顆金属の水酸化物、炭酸塩、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのアルカリ金属 塩、アルカリ土類金属塩、4-アリルオキシー4'-ヒ ドロキシジフェニルスルホンのアルカリ金属塩、アルカ リ土類金属塩などがある。これらのアルカリの量は、酸 を用いて滴定し、例えば、水酸化ナトリウムの量に換算 したアルカリ総量として表すことができる。3,3'-ジ アリルー4,4'ージヒドロキシジフェニルスルホンの原 料とする4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンに 含有されるアルカリは、4,4'-ジヒドロキシジフェニ ルスルホンとアリルハライドの反応によって得られた反 応混合物から4,4'ージアリルオキシジフェニルスルホ ンの結晶を分離する前に、酸の添加による中和を行った り、あるいは、4,4'ージアリルオキシジフェニルスル ホンの結晶を純水を用いて洗浄することにより、低減す ることができる。しかし、4,4'ージアリルオキシジフ ェニルスルホンに含有されるアルカリを、完全に除去す ることは難しく、微量のアルカリの存在が避けられな

[0007] 4,4'ージアリルオキシジフェニルスルホ ンに含有されるアルカリを水による洗浄などにより除去 し、アルカリ総量を低減して加熱転位反応すると、地肌 カブリ成分である5-(3-アリル-4-ヒドロキシ)フ ェニルスルホニルー 1 -オキサー 2 -メチルインダンを はじめ、3-アリル-4-ヒドロキシ-4'-アリルオ キシジフェニルスルホン、3-アリル-4,4'-ジヒド ロキシジフェニルスルホンなどの副生成物の生成をある 程度抑制することができるが、さらに酸を添加して反応 することにより、地肌カブリ成分などの副生成物の生成 をいっそう抑制することができる。アルカリ総量が多い 状態で、酸を添加することなく4,4'-ジアリルオキシ ジフェニルスルホンを原料に用いて加熱転位反応する と、地肌カブリ成分などの生成が促進され、また、3, 3'ージアリルー4,4'ージヒドロキシジフェニルスル ホンからも副生成物が発生して、精製が困難となり、 3.3'ージアリルー4,4'ージヒドロキシジフェニルス ルホンの純度が低下し、地肌カブリ成分除去のために収 率が低下し、あるいは、顕色剤として使用したときに地 肌カプリの発生の原因となる。しかし、4,4'ージアリ ルオキシジフェニルスルホンに酸を添加して加熱転位反 応することにより、アルカリ総量が多い原料を用いて も、地肌カブリ成分などの副生成物の生成を抑制するこ とができる。

[0008] 本発明方法においては、4,4'ージアリル オキシジフェニルスルホンに含有されるアルカリに対し て0.5~20当量倍、好ましくは0.9~10当量倍、 より好ましくは1~3当量倍の酸を添加する。4,4'一 ジアリルオキシジフェニルスルホンに酸を添加したのち に加熱転位反応させることにより、地肌カブリ成分の生

4,4'ージヒドロキシジフェニルスルホンを高収率で得 ることができる。酸の添加量がアルカリに対して0.5 当量倍未満であると、4,4'-ジアリルオキシジフェニ ルスルホンの加熱転位反応に際して、5-(3-アリル -4-ヒドロキシ)フェニルスルホニル-1-オキサー 2-メチルインダンなどの地肌カブリ成分を抑制するこ とができず生成量が増加するおそれがある。酸の添加量 がアルカリに対して20当量倍を超えると、反応の副生 成物の量が増加するとともに、反応生成物の着色が強く なるおそれがある。本発明方法に用いる酸に特に制限は 10 なく、例えば、塩酸、硫酸、リン酸、亜リン酸、硝酸な どの無機酸、蟻酸、酢酸、酪酸、シュウ酸、クエン酸、 リンゴ酸、酒石酸、安息香酸、ベンゼンスルホン酸、p トルエンスルホン酸などの有機酸などを挙げることが できる。これらの酸は、1種を単独で用いることがで き、あるいは、2種以上を組み合わせて用いることもで きる。これらの中で、硫酸及びリン酸を特に好適に使用 することができる。

【0009】本発明方法においては、アミン化合物及び /又は酸化防止剤を添加して4,4'-ジアリルオキシジ 20 二ルスルホンに対して1重量%を超えると、反応の副生 フェニルスルホンの加熱転位反応を行うことが好まし い。使用するアミン化合物に特に制限はなく、例えば、 N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジエチルアニリン、 N, N-ジメチルアミノピリジン、ベンゾトリアゾー ル、ジエチレントリアミン、N, N - ジメチルベンジル アミンなどを挙げることができる。これらのアミン化合 物は、1種を単独で用いることができ、あるいは、2種 以上を組み合わせて用いることもできる。 4,4'-ジア リルオキシジフェニルスルホンの加熱転位反応をアミン 応の進行を促進して、副生成物の生成を抑制することが できる。アミン化合物の添加量は、4,4'-ジアリルオ キシジフェニルスルホンに対して 0.01~1 重量%で あることが好ましく、0.05~0.7重量%であること がより好ましい。アミン化合物の添加量が、4,4'ージ アリルオキシジフェニルスルホンに対して0.01重量 %未満であると、副生成物の生成を抑制する効果が十分 に発揮されないおそれがある。アミン化合物の添加量 が、4.4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンに対し て1重量%を超えると、過剰なアミン化合物が転位反応 40 により生成したフェノール性水酸基に配位したり、錯体 や塩を形成して、逆に副反応を助長して地肌カブリ成分 が増加するおそれがある。

【0010】本発明方法に用いる酸化防止剤に特に制限 はなく、例えば、ヒドロキノンモノメチルエーテル、ヒ ドロキノンモノエチルエーテル、3,5-ジーt-ブチ ル-4-ヒドロキシトルエン、2,2'-メチレンピス (6 - t - プチル - 3 - メチルフェノール)、1,1,3 -トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-プチル フェニル) ブタンなどのフェノール系酸化防止剤、3,

3'-チオジプロピオン酸ジドデシル、3,3'-チオジ .プロピオン酸ジテトラデシル、3,3'-チオジプロピオ ン酸ジオクタデシルなどの硫黄系酸化防止剤、亜リン酸 トリフェニル、亜リン酸ジフェニルイソデシル、亜リン 酸トリス(ノニルフェニル)などのリン系酸化防止剤など を挙げることができる。これらの酸化防止剤は、1種を 単独で用いることができ、あるいは、2種以上を組み合 わせて用いることもできる。これらの酸化防止剤の中 で、フェノール系酸化防止剤を特に好適に用いることが できる。4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンの 加熱転位反応を酸化防止剤の存在下で行うことにより、 反応の進行に伴う着色を抑制することができる。酸化防 止剤の添加量は、4,4'ージアリルオキシジフェニルス ルホンに対して0.01~1重量%であることが好まし く、0.05~0.7重量%であることがより好ましい。 酸化防止剤の添加量が、4,4'-ジアリルオキシジフェ ニルスルホンに対して0.01重量%未満であると、着

色を抑制する効果が十分に発揮されないおそれがある。 酸化防止剤の添加量が、4,4'-ジアリルオキシジフェ 成物が増加するおそれがある。本発明方法により4,4' -ジアリルオキシジフェニルスルホンの加熱転位反応を 行ったのち、反応混合物をアルカリで抽出し、さらに溶 剤抽出や、洗浄、酸析、再結晶、活性炭精製などの操作 により精製を行い、感熱記録材料の顕色剤として優れた 性能を有する高純度の3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒ ドロキシジフェニルスルホンを得ることができる。

[0011]

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細 化合物の存在下に行うことにより、アミン化合物が主反 30 に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限 定されるものではない。なお、実施例及び比較例におい て、4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンに含有 されるアルカリ総量 (ppm、重量比) は、4,4'-ジア リルオキシジフェニルスルホン30.0gをジメチルス ルホキシド450gに溶解し、1/50モル/L水酸化 ナトリウム水溶液 1 0mLを添加したのち、1/100モ ル/L塩酸を用いて滴定し、ブランクテストと比較し て、含有アルカリ総量を水酸化ナトリウムに換算するこ とにより求めた。

実施例1

四ツロフラスコに、水酸化ナトリウムに換算した含有ア ルカリ総量が50ppm(重量比)の4,4'-ジアリルオ キシジフェニルスルホン413g、パラフィン系溶剤 [出光興産(株)、ダイアナフレシアW-8] 275g、 灯油「大協石油(株)] 275g及び濃硫酸 0.025g を仕込んだ。硫酸の添加量は、アルカリ総量の1.0当 量倍である。窒素気流下、205~210℃で7時間加 熱転位反応させた。加熱転位反応後の反応混合物のHP LC組成比(面積百分率)は、3,3'-ジアリルー4, 50 '4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン(以下、ジ転位

体と略す。)92.4%、5-(3-アリルー4-ヒドロ キシ)フェニルスルホニル-1-オキサ-2-メチルイ ンダン(以下、インダン体と略す。) 1.5%、3-ア リルー4ーヒドロキシー4'ーアリルオキシジフェニル スルホン(以下、モノ転位体と略す。) 1.9%、3-アリルー4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン(以 下、モノアリル体と略す。) 0.7%であった。この反 応混合物を冷却して、13重量%水酸化ナトリウム水溶 液715gを添加して撹拌し、静置分離したのち、下層 のアルカリ水溶液を四ツロフラスコに仕込み、さらに水 10 を添加して、固形分濃度30重量%に調整した。この抽 出液に、活性炭[二村化学工業(株)、太閣S] 82.6 gを添加し、40℃で1時間、活性炭処理をして、40 ℃で活性炭をろ別し、水100gで洗浄した。活性炭処 理された処理液を4ツロフラスコに仕込み、水を添加し て、固形分濃度20重量%に調整し、25重量%硫酸4 10gを3時間で滴下して酸析したのち、pHを4.5に 調整して1時間撹拌した。析出した結晶をろ別し、水3 50gを用いて洗浄したのち、乾燥して、3,3'ージア リルー4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品 20 343gを得た。得られた3,3'ージアリルー4,4'ー ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品のHPLC組成 比(面積百分率)は、ジ転位体97.3%、インダン体 0.2%であった。

[0012] 実施例2

四ツロフラスコに、水酸化ナトリウムに換算した含有ア ルカリ総量が50ppm(重量比)の4,4'-ジアリルオ キシジフェニルスルホン413g、パラフィン系溶剤 [出光興産(株)、ダイアナフレシアW-8] 275g、 灯油 [大協石油(株)] 275g、N,N-ジメチルアニ リン0.4g、ヒドロキノンモノメチルエーテル0.4g 及び濃硫酸0.025gを仕込んだ。硫酸の添加量は、 アルカリ総量の1.0当量倍である。窒素気流下、20 5~210℃で7時間加熱転位反応した。加熱転位反応 後の反応混合物のHPLC組成比(面積百分率)は、ジ 転位体 9 2.5 %、インダン体 1.6 %、モノ転位体 1. 9%、モノアリル体 0.5%であった。この反応混合物 を冷却して、13重量%水酸化ナトリウム水溶液715 gを添加して撹拌し、静置分離したのち、下層のアルカ リ水溶液を四ツロフラスコに仕込み、さらに水を添加し 40 て、固形分濃度30重量%に調整した。この抽出液に、 活性炭 [二村化学工業(株)、太閤S] 82. 6gを添加 し、40℃で1時間、活性炭処理をして、40℃で活性 炭をろ別し、水100gで洗浄した。活性炭処理された 処理液を4ツロフラスコに仕込み、水を添加して、固形 分濃度20重量%に調整し、25重量%硫酸410gを 3時間で滴下して酸析したのち、pHを4.5に調整して 1時間撹拌した。析出した結晶をろ別し、水350gを 用いて洗浄したのち、乾燥して、3,3'ージアリルー 4,4'-シヒドロキシジフェニルスルホン精製品351 50 ルホン精製品351gを得た。得られた3,3'-ジアリ

gを得た。得られた3,3'ージアリルー4,4'ージヒド ロキシジフェニルスルホン精製品のHPLC組成比(面 積百分率)は、ジ転位体97.8%、インダン体0.1% であった。

【0013】実施例3

実施例2と同様な加熱転位反応後の反応混合物を用い、 13重量%水酸化ナトリウム水溶液715gを添加し、 静置分離したのち、四ツロフラスコに下層のアルカリ水 溶液と活性炭 [武田薬品工業(株)、カルポラフィン6] 39.0gを仕込み、80℃にて1時間、活性炭処理を して、80℃で活性炭をろ別した。活性炭処理された処 理液を四ツロフラスコに仕込み、60℃で50重量%硫 酸184gを滴下して酸析し、析出した結晶をろ別し た。四ツロフラスコにろ別した結晶と二塩化エタン78 0gを仕込み、イソプロパノール9.4gを添加して1 時間加熱還流したのち、25℃まで冷却した。析出した 結晶をろ別し、二塩化エタン300gを用いて洗浄し、 乾燥して、3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジ フェニルスルホン精製品330gを得た。得られた3. 3' -ジアリル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスル ホン精製品のHPLC組成比(面積百分率)は、ジ転位 体97.2%、インダン体0.2%であった。

実施例4

濃硫酸0.025gの代わりに、濃硫酸0.05gを仕込 んだ以外は、実施例2と同様にして、加熱転位反応を行 った。硫酸の添加量は、アルカリ総量の2.0当量倍で ある。加熱転位反応後の反応混合物のHPLC組成比 (面積百分率) は、ジ転位体93.2%、インダン体1. 2%、モノ転位体2.1%、モノアリル体0.5%であっ 30 た。さらに、実施例2と同様に処理することにより、 3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルス ルホン精製品351gを得た。得られた3,3'ージアリ ルー4, 4'ージヒドロキシジフェニルスルホン精製品の HPLC組成比(面積百分率)は、ジ転位体97.5 %、インダン体0.1%であった。

【0014】実施例5

水酸化ナトリウムに換算した含有アルカリ総量が 5 Opp n (重量比) の 4 , 4' – ジアリルオキシジフェニルスル ホン413gの代わりに、水酸化ナトリウムに換算した 含有アルカリ総量が100ppm (重量比) の4,4 -ジ アリルオキシジフェニルスルホン413gを使用し、濃 硫酸 0.025gの代わりに、濃硫酸 0.10gを仕込ん だ以外は、実施例2と同様にして、加熱転位反応を行っ た。硫酸の添加量は、アルカリ総量の2.0当量倍であ る。加熱転位反応後の反応混合物のHPLC組成比(面 積百分率) は、ジ転位体93.0%、インダン体1.4 %、モノ転位体2.0%、モノアリル体0.7%であっ た。さらに、実施例2と同様に処理することにより、 3,3'ージアリルー4,4'ージヒドロキシジフェニルス ルー4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品の HPLC組成比(面積百分率)は、ジ転位体97.4 %、インダン体 0.2% であった。

実施例6

水酸化ナトリウムに換算した含有アルカリ総量が5 Opp п (重量比) の 4, 4' - ジアリルオキシジフェニルスル ホン413gの代わりに、水酸化ナトリウムに換算した 含有アルカリ総量が20ppm(重量比)の4,4'ージア リルオキシジフェニルスルホン413gを使用し、濃硫 酸0.025gの代わりに、濃硫酸0.01gを仕込んだ 10 ドロキシジフェニルスルホン精製品のHPLC組成比 以外は、実施例2と同様にして、加熱転位反応を行っ た。硫酸の添加量は、アルカリ総量の1.0当量倍であ る。加熱転位反応後の反応混合物のHPLC組成比(面 積百分率)は、ジ転位体93.2%、インダン体1.0 %、モノ転位体1.9%、モノアリル体0.6%であっ た。さらに、実施例2と同様に処理することにより、 3,3'ージアリルー4,4'ージヒドロキシジフェニルス ルホン精製品359gを得た。得られた3,3'ージアリ ル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品の HPLC組成比(面積百分率)は、ジ転位体97.7 %、インダン体 0.1% であった。

【0015】実施例7

N.N-ジメチルアニリン 0.4 gとヒドロキノンモノメ チルエーテル 0.4 gの代わりに、N, N - ジメチルアニ リン0.2 gとヒドロキノンモノメチルエーテル0.2 g を仕込んだ以外は、実施例2と同様にして、加熱転位反 応を行った。加熱転位反応後の反応混合物のHPLC組 成比(面積百分率)は、ジ転位体92.5%、インダン 体1.6%、モノ転位体2.0%、モノアリル体0.7% であった。さらに、実施例2と同様に処理することによ 30 り、3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニ ルスルホン精製品347gを得た。得られた3,3'ージ アリルー4,4'ージヒドロキシジフェニルスルホン精製 品のHPLC組成比(面積百分率)は、ジ転位体97. 3%、インダン体0.2%であった。

実施例8

N, N - ジメチルアニリン 0.4 gとヒドロキノンモノメ チルエーテル 0.4 gの代わりに、N,N-ジメチルアニ リン2.8 gとヒドロキノンモノメチルエーテル2.8 g を仕込んだ以外は、実施例2と同様にして、加熱転位反 40 応を行った。加熱転位反応後の反応混合物のHPLC組 成比(面積百分率)は、ジ転位体92.3%、インダン 体1.7%、モノ転位体1.9%、モノアリル体0.5% であった。さらに、実施例2と同様に処理することによ り、3,3'-ジアリルー4,4'-ジヒドロキシジフェニ ルスルホン精製品343gを得た。得られた3,3'-ジ アリルー4,4'ージヒドロキシジフェニルスルホン精製 品のHPLC組成比(面積百分率)は、ジ転位体97. 2%、インダン体0.3%であった。

[0016] 実施例9

N, N - ジメチルアニリン 0.4 gの代わりに、N; N -ジメチルベンジルアミン 0.4 gを仕込んだ以外は、実 施例2と同様にして、加熱転位反応を行った。加熱転位 反応後の反応混合物のHPLC組成比(面積百分率) は、ジ転位体92.5%、インダン体1.6%、モノ転位 体1.9%、モノアリル体0.6%であった。さらに、実 施例2と同様に処理することにより、3,3'ージアリル - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品34 ·7 gを得た。得られた 3, 3'ージアリルー 4, 4'ージヒ (面積百分率) は、ジ転位体97.3%、インダン体0. 2%であった。

実施例10

実施例2で使用したN.N-ジメチルアニリン0.4gの 代わりに、N, Nージメチルー4ーアミノピリジン0.4 gを仕込んだ以外は、実施例2と同様にして、加熱転位 反応を行った。加熱転位反応後の反応混合物のHPLC 組成比(面積百分率)は、ジ転位体92.4%、インダ ン体1.7%、モノ転位体2.1%、モノアリル体0.7 20 %であった。さらに、実施例2と同様に処理することに より、3.3'ージアリルー4,4'ージヒドロキシジフェ ニルスルホン精製品343gを得た。得られた3,3'-ジアリルー4,4'ージヒドロキシジフェニルスルホン精 製品のHPLC組成比(面積百分率)は、ジ転位体9 7.3%、インダン体0.2%であった。

[0017] 実施例11

ヒドロキノンモノメチルエーテル 0.4 gの代わりに、 ジーtープチルヒドロキシトルエン0.4gを仕込んだ 以外は、実施例2と同様にして、加熱転位反応を行っ た。加熱転位反応後の反応混合物のHPLC組成比(面 積百分率) は、ジ転位体92.5%、インダン体1.6 %、モノ転位体2.0%、モノアリル体0.6%であっ た。さらに、実施例2と同様に処理することにより、 3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルス ルホン精製品351gを得た。得られた3,3'ージアリ ルー4,4'ージヒドロキシジフェニルスルホン精製品の HPLC組成比(面積百分率)は、ジ転位体97.4 %、インダン体0.2%であった。

実施例12

ヒドロキノンモノメチルエーテル 0.4 gの代わりに、 2,2'-メチレンピス-(6-t-ブチル-3-メチル フェノール)0.4gを仕込んだ以外は、実施例2と同 様にして、加熱転位反応を行った。加熱転位反応後の反 応混合物のHPLC組成比(面積百分率)は、ジ転位体 92.5%、インダン体1.6%、モノ転位体2.1%、 モノアリル体0.6%であった。さらに、実施例2と同 様に処理することにより、3,3'ージアリルー4,4'ー ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品347gを得 た。得られた3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシ 50 ジフェニルスルホン精製品のHPLC組成比(面積百分

率) は、ジ転位体97.4%、インダン体0.2%であっ

[0018] 実施例13

濃硫酸 0 . 0 2 5 g の代わりに、8 5 重量%リン酸 0 . 0 5gを仕込んだ以外は、実施例2と同様にして、加熱転 位反応を行った。リン酸の添加量は、アルカリ総量の 2.5当量倍である。加熱転位反応後の反応混合物のH PLC組成比(面積百分率)は、ジ転位体92.5%、 インダン体1.7%、モノ転位体1.4%、モノアリル体 0.7%であった。さらに、実施例2と同様に処理する ことにより、3,3'ージアリルー4,4'ージヒドロキシ ジフェニルスルホン精製品343gを得た。得られた 3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルス ルホン精製品のHPLC組成比(面積百分率)は、ジ転 位体97.3%、インダン体0.3%であった。

実施例14

濃硫酸 0.025gの代わりに、85重量%リン酸 0.2 5gを仕込んだ以外は、実施例2と同様にして加熱転位 反応を行った。リン酸の添加量は、アルカリ総量の1 2.6当量倍である。加熱転位反応後の反応混合物のH 20 PLC組成比(面積百分率)は、ジ転位体 9 2.8 %、 インダン体 1.5%、モノ転位体 2.4%、モノアリル体 0.4%であった。さらに、実施例2と同様に処理する ことにより、3,3'ージアリルー4,4'ージヒドロキシ ジフェニルスルホン精製品351gを得た。得られた 3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルス ルホン精製品のHPLC組成比(面積百分率)は、ジ転 位体97.4%、インダン体0.3%であった。

[0019] 実施例15

濃硫酸 0.025gの代わりに、亜リン酸 0.05gを仕 30 込んだ以外は、実施例2と同様にして、加熱転位反応を 行った。亜リン酸の添加量は、アルカリ総量の2.4当 量倍である。加熱転位反応後の反応混合物のHPLC組 ・成比(面積百分率)は、ジ転位体92.4%、インダン 体1.7%、モノ転位体2.1%、モノアリル体0.6% であった。さらに、実施例2と同様に処理することによ り、3,3′ -ジアリル-4,4′ -ジヒドロキシジフェニ ルスルホン精製品343gを得た。得られた3,3'-ジ アリルー4,4'-シヒドロキシジフェニルスルホン精製 品のHPLC組成比(面積百分率)は、ジ転位体97. 3%、インダン体0.3%であった。

実施例16

濃硫酸 0 . 0 2 5 gの代わりに、亜リン酸 0 . 2 5 gを仕 込んだ以外は、実施例2と同様にして、加熱転位反応を 行った。亜リン酸の添加量は、アルカリ総量の11.8 当量倍である。加熱転位反応後の反応混合物のHPLC 組成比(面積百分率)は、ジ転位体92.6%、インダ ン体1.6%、モノ転位体1.8%、モノアリル体0.4 %であった。さらに、実施例2と同様に処理することに より、3,3'ージアリルー4,4'ージヒドロキシジフェ 50

ニルスルホン精製品347gを得た。得られた3,3'-ジアリルー4,4'ージヒドロキシジフェニルスルホン精 製品のHPLC組成比(面積百分率)は、ジ転位体9 7.4%、インダン体0.2%であった。

-12

【0020】実施例17

濃硫酸 0.025gの代わりに、濃塩酸 0.082gを仕 込んだ以外は、実施例2と同様にして、加熱転位反応を 行った。塩酸の添加量は、アルカリ総量の1.6当量倍 である。加熱転位反応後の反応混合物のHPLC組成比 (面積百分率) は、ジ転位体92.2%、インダン体1. 8%、モノ転位体2.1%、モノアリル体0.5%であっ た。さらに、実施例2と同様に処理することにより、 3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルス ルホン精製品339gを得た。得られた3,3'ージアリ ルー4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品の HPLC組成比(面積百分率)は、ジ転位体97.2 %、インダン体0.3%であった。

実施例18

濃硫酸 0.025gの代わりに、酢酸 0.05gを仕込ん だ以外は、実施例2と同様にして、加熱転位反応を行っ た。酢酸の添加量は、アルカリ総量の1.6当量倍であ る。加熱転位反応後の反応混合物のHPLC組成比(面 積百分率)は、ジ転位体92.2%、インダン体1.8 %、モノ転位体2.2%、モノアリル体0.7%であっ た。さらに、実施例2と同様に処理することにより、 3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルス ルホン精製品339gを得た。得られた3,3'ージアリ ルー4,4'ージヒドロキシジフェニルスルホン精製品の HPLC組成比(面積百分率)は、ジ転位体97.2 %、インダン体 0.3%であった。

[0021] 比較例1

濃硫酸0.025gを仕込まなかった以外は、実施例2 と同様にして、加熱転位反応を行った。加熱転位反応後 の反応混合物のHPLC組成比(面積百分率)は、ジ転 位体90.1%、インダン体3.6%、モノ転位体2.2 %、モノアリル体 1.0%であった。さらに、実施例 2 と同様に処理することにより、3,3'ージアリルー4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品322g を得た。得られた3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロ キシジフェニルスルホン精製品のHPLC組成比(面積 百分率) は、ジ転位体95.8%、インダン体0.5%で あった。

比較例 2

比較例1と同様な加熱転位反応後の反応混合物を用い、 実施例3と同様に処理することにより、3,3'ージアリ ルー4,4'ージヒドロキシジフェニルスルホン精製品2 81gを得た。得られた3,3'-ジアリル-4,4'-ジ ヒドロキシジフェニルスルホン精製品のHPLC組成比 (面積百分率) は、ジ転位体95.1%、インダン体0. 5%であった。

[0022] 比較例3

水酸化ナトリウムに換算した含有アルカリ総量が 5.0pp m (重量比) の4,4'-ジアリルオキシジフェニルスル ホン413gの代わりに、水酸化ナトリウムに換算した 含有アルカリ総量が100ppm (重量比)の4,4'-ジ アリルオキシジフェニルスルホン413gを使用し、濃 硫酸 0.025 gを仕込まなかった以外は、実施例 2 と 同様にして、加熱転位反応を行った。加熱転位反応後の 反応混合物のHPLC組成比(面積百分率)は、ジ転位 体86.9%、インダン体7.5%、モノ転位体2.2 %、モノアリル体1.4%であった。さらに、実施例2 と同様に処理することにより、3,3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品318g を得た。得られた3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロ キシジフェニルスルホン精製品のHPLC組成比(面積 百分率) は、ジ転位体92.9%、インダン体2.0%で あった。

比較例4

水酸化ナトリウムに換算した含有アルカリ総量が5 0pp (重量比) の4,4'ージアリルオキシジフェニルスル

14

ホン413gの代わりに、水で結晶を洗浄して水酸化ナ

トリウムに換算した含有アルカリ総量を5ppm(重量 比) にした4.4'-ジアリルオキシジフェニルスルホン 413gを使用し、濃硫酸0.025gを仕込まなかっ た以外は、実施例2と同様にして、加熱転位反応を行っ た。加熱転位反応後の反応混合物のHPLC組成比(面 積百分率) は、ジ転位体92.3%、インダン体1.8 %、モノ転位体1.8%、モノアリル体0.8%であっ た。さらに、実施例2と同様に処理することにより、 10 3,3'-ジアリルー4,4'-ジヒドロキシジフェニルス ルホン精製品330gを得た。得られた3,3'ージアリ ルー4,4'ージヒドロキシジフェニルスルホン精製品の HPLC組成比(面積百分率)は、ジ転位体97.1 %、インダン体0.3%であった。実施例1~18及び 比較例1~4の酸、アミン及び酸化防止剤の種類と添加 量を第1表に、加熱転位反応物組成、精製品収率及び精 製品組成を第2表に示す。ただし、組成は、HPLC組 成比(面積百分率)である。

[0023]

【表1】

第1表-1

	アルカリ給量	酸		アミン		酸化防止剤	
	(ppm)	種類	添加量(当量倍)	種類	添加量(重量%)	種類	添加量(重量%)
実施例1	5 0	硫酸	1.0	_	_	_	_
実施例2	50	硫酸	1.0	DMA	0.1	HQME	0.1
実施例3	50	硫酸	1.0	DMA	0.1	HQME	0. 1
実施例 4	5 0	硫酸	2. 0	DMA	0.1	HQME	0.1
実施例5	100	硫酸	2. 0	DMA	0.1	HQME	0.1
実施例6	20	硫酸	1.0	DMA	0.1	HQME	0. 1
実施例7	50	硫酸	1.0	DMA	0.05	HQME	0.05
実施例8	50	硫酸	1.0	DMA	0.7	HQME	0.7
実施例9	5 0	硫酸	1.0	DMBA	0.1	HQME	0.1
実施例10	5 0	硫酸	1.0	DMAP	0.1	HQME	0.1
実施例11	5 0	硫酸	1.0	DMA	0.1	рвнт	0.1
実施例12	50	硫酸	1.0	DMA	0.1	МВМР	0.1

[0024]

【表2】

第1表-2

第1表一2	アルカリ総量	酸		アミシ		酸化防止剤	
•	(ppm)	種類	添加量(当量倍)	種類	添加量(重量%)	種類	添加量(重量%)
 実施例13	50	リン酸	2. 5	DMA	0.1	HQME	0.1
実施例14	50	リン酸	12.6	DMA	0.1	HQME	0.1
実施例15	50	亜リン酸	2. 4	DMA	0.1	HQME	0.1
実施例16	50	亜リン酸	11.8	DMA	0.1	HQME	0.1
	50	塩酸	1.6	DMA	0.1	HQME	0.1
実施例17	50	酢酸	1.6	DMA	0.1	HQME	0.1
実施例18	50	-	_	DMA	0.1	HQME	0.1
比較例1	50	<u> </u>	-	DMA	0.1	HQME	0.1
比較例2	100	 _	-	DMA	0.1	HQME	0.1
比較例3 比較例4	5		 	DMA	0.1	HQME	0.1

[注] DMA: ジメチルアニリン

DMBA: ジメチルベンジルアミン DMAP:ジメチルアミノピリジン

HQME: ヒドロキノンモノメチルエーテル DBHT: ジーtーブチルヒドロキシトルエン

[0025]

[表3]

第2表-1							- (0/)
		加熱転位反応	物組成(%)	精製品収率	精製品組成(%)		
• •	ジ転位体	インダン体	モノ転位体	モノアリル体	. (%)	ジ転位体	インダン体
実施例1	92.4	1.5	1.9	0.7	83	97.3	0.2
	92.5	1.6	1.9	0.5	8.5	97.8	0.1
実施例2		1.6	1.9	0.5	8.0	97.2	0. 2
実施例3	92.5		2. 1	0.5	8.5	97.5	0.1
実施例 4	93.2	1.2		0.7	8.5	97.4	0. 2
実施例5	93.0	1.4	2.0	0.6	87	97.7	0.1
実施例 6	93.2	1.0	1.9	<u> </u>		97.3	0.2
実施例7	92.5	1.6	2.0	0.7	84	 	0.3
実施例8	92.3	1.7	1.9	0.5	83	97.2	
実施例9	92.5	1.6	1.9	0.6	8 4	97.3	0.2
実施例10	92.4	17	2.1	0.7	83	97.3	0.2
実施例11	92.5	1.6	2.0	0.6	8 5	97.4	0.2
実施例12	92.5	1.6	2.1	0.6	8 4	97.4	0.2

[0026]

【表4】

18

第2表-2

	加熱転位反応物組成(%)				精製品収率	精製品組成(%)	
·	ジ転位体	インダン体	モノ転位体	モノアリル体	(%)	ジ転位体	インダン体
実施例13	92.5	1.7	1.4	0.7	83	97.3	0.3
実施例14	92.8	1.5	2. 4	0.4	85	97.4	0.3
実施例15	92.4	1.7	2. 1	0.6	83	97.3	0.3
実施例16	92.6	1.6	1.8	0.4	8.4	97.4	0. 2
実施例17	92.2	1.8	2. 1	0.5	8 2	97.2	0.3
実施例18	92.2	1.8	2. 2	0.7	82	97.2	0.3
比較例1	90.1	3.6	2. 2	1.0	78	95.8	0.5
比較例2	90.1	3.6	2. 2	1.0	68	95.1	0.5
比較例3	86.9	7.5	2. 2	1.4	77	92.9	2. 0
比較例4	92.3	1.8	1.8	0.8	80	97.1	0.3

[注] ジ転位体: 3, 3' ージアリルー4, 4' ージヒドロキシジフェニルスルホン

インダン体:5-(3-アリル-4-ヒドロキシ)フェニルスルホニル-1-オキサー2-メチルインダン

モノ転位体: 3-アリルー4-ヒドロキシー4 -アリルオキシジフェニルスルホン

モノアリル体: 3-アリルー4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン

【0027】原料の4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンに硫酸を添加した実施例1~12では、原料に酸を添加しない比較例1~3と比べて、5-(3-アリル-4-ヒドロキシ)フェニルスルホニルー1-オキサー2-メチルインダンの生成量が減少し、3,3'-ジアリルー4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品の純度及び収率が向上している。原料の4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンを水で洗浄してアルカリ総量を減らした比較例4と比べても、硫酸を添加するという簡単な操作により、同等以上の効果が発現している。原料にリン酸を添加した実施例13~14、亜リン酸を添加した実施例15~16、塩酸を添加した実施例17及び酢酸を添加した実施例18においても、比較例1~

17

[0028]

フロントページの続き

(72)発明者 西川 誠

福井県福井市文京4丁目23番1号 日華化 学株式会社内 (72)発明者 髙橋 俊章

福井県福井市文京4丁目23番1号 日華化 学株式会社内

Fターム(参考) 2H026 AA07 BB30

4H006 AA02 AC27 BA50 BA51 BA66 BD10 BE03 BE04

4H039 CA60 CJ10